G. AMINOFF

ÜBER EIN NEUES OXIDISCHES MINERAL AUS LÅNGBAN (MAGNETOPLUMBIT)

(SONDERABDRUCK AUS GEOLOGISKA FÖRENINGENS I STOCKHOLM FÖRHANDLINGAR. MAJ—OKT. 1925.)

Über ein neues oxydisches Mineral aus Långban. (Magnetoplumbit.)

Von

G. Aminoff.

(Mit einer chemischen Analyse von G. Karl Almström.)

Vorkommen. Das Mineral kommt im Arbeitszimmer »Amerika» vor. Es wurde dort in grosser Menge in einem Manganophyllskarn angetroffen, welches hauptsächlich von Manganophyll und dem betreffenden oxydischen Mineral besteht. In derselben Association findet sich auch Kentrolit, ein gelbgrünes, an Berzeliit erinnerndes Mineral sowie auch ein weisses oder blass lila gefärbtes Mineral, welches Hedyphan zu sein scheint oder wenigstens mit diesem Mineral verwandt ist. Das oxydische Mineral kommt fast immer als Kristalle vor. Die Tatsache, dass diese oft mit Blättern von Manganophyll imprägniert sind, deutet auf eine gleichzeitige Kristallisation der beiden Mineralien.

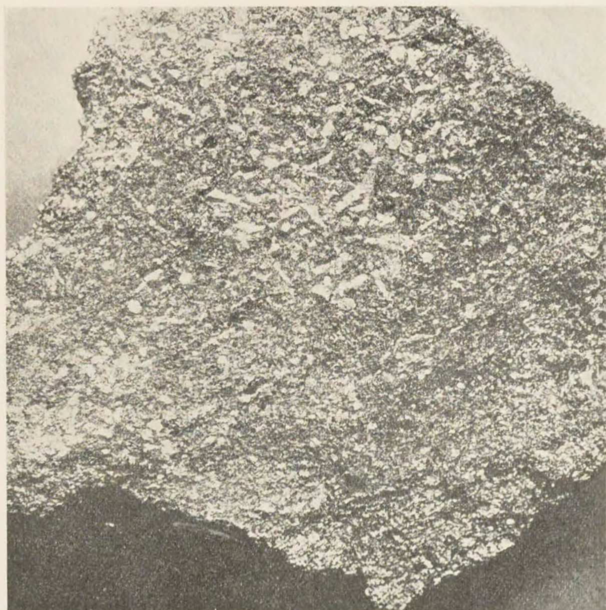
Kristallform. Das Mineral kristallisiert hexagonal ohne Andeutung einer Hemiedrie. Die Kristalle besitzen sämtlich denselben Habitus und sind von einer spitzen Pyramide begrenzt. Sie sind immer an beiden Enden ausgebildet. Die Flächen sind uneben und die Reflexe nicht sehr gut. Messungen an 25 Flächen an 5 Kristallen ergaben als Mittel:

$$(0\,0\,0\,1):(1\,0\,\bar{1}\,1) = 77^\circ 34',$$

während 6 Flächen des besten Kristalls als Mittel 77°29′ ergab. Das Mittel dieser beiden Werte ist 77°31′. Daraus wird das Achsenverhältnis

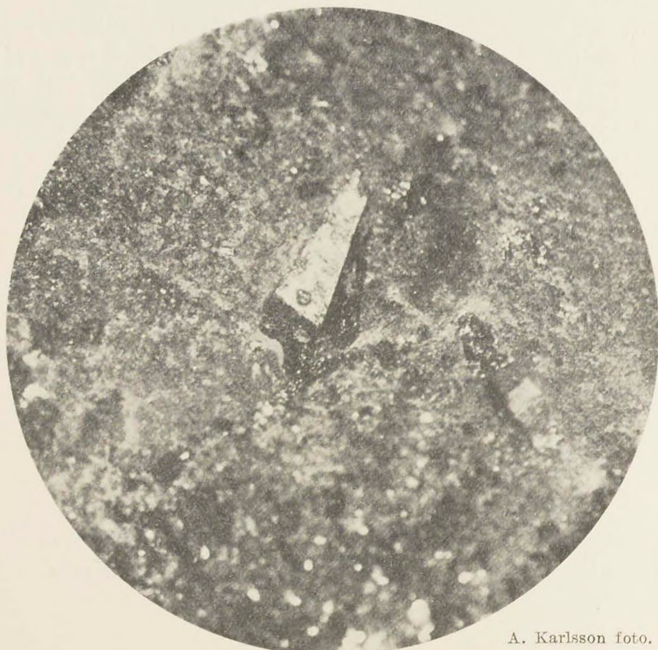
$$c : a = 3.91_2 : 1$$

berechnet.



A. Karlsson foto.

Fig. 1. Manganophyllskarn mit Magnetoplumbit. Etwa natürliche Grösse



A. Karlsson foto.

Fig. 2. Kristall von Magnetoplumbit in Manganophyllskarn. Vergrösserung etwa 5.

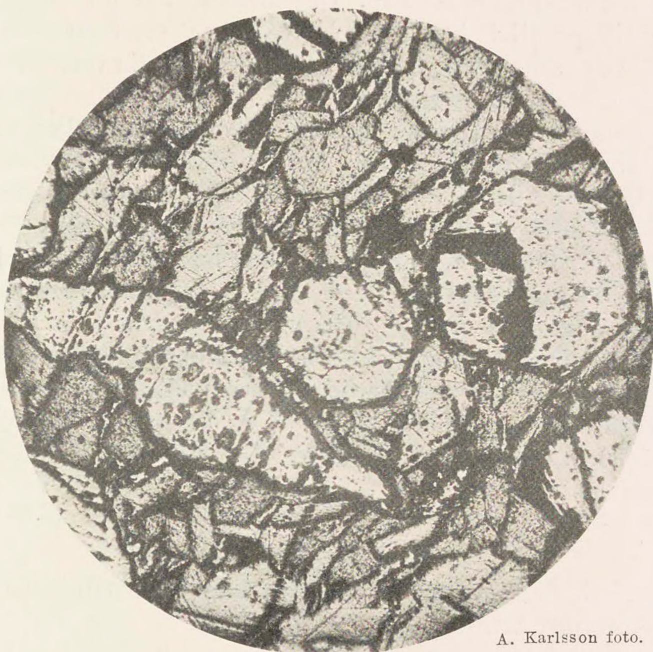


Fig. 3. Kristalle von Magnetoplumbit in Manganophyll. Refl. Licht. Vergrösserung etwa 25.

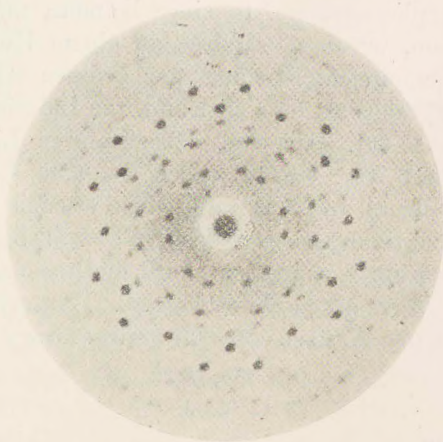


Fig. 4. Lauephotogram von Magnetoplumbit an {0001}. r = 45.5 mm.

Physikalische Eigenschaften. Das Mineral hat eine ausgeprägte Spaltbarkeit parallel {0 0 0 1}. Härte etwa 6. Stark metallisch glänzend von schwarzer Farbe. Strich dunkelbraun. Wird von dem Magnet stark angezogen.

Dimensionen der Elementarzelle. Zufolge der komplizierten Zusammensetzung des Minerals ist die Strukturuntersuchung auf die Bestimmung der Dimensionen der Elementarzelle beschränkt. Ausserdem wurde wegen Kontrolle der Symmetrie ein Lauephotogramm an {0 0 0 1} aufgenommen, welches vollständige hexagonale Symmetrie zeigte. Die Symmetrieklasse D_{6h} kann also damit als festgestellt angesehen werden. Um die Dimensionen der Elementarzelle zu bestimmen, wurden Drehphotogramme um c und a aufgenommen. An den erstgenannten waren wegen der grossen Identitätsperiode in der Richtung der c-Achse nicht weniger als 7 Schichtlinien (erster Art) sichtbar. Die Bestimmungen ergaben:

Schichtlinie	I	II	III	IV	V	VI	VII	
c =	23.11	23.36	23.17	23.44	23.07	23.07	23.24	Å

Mittel : c = 23.21 Å

Am Drehphotogramm um c war nur eine Schichtlinie vorhanden, woraus berechnet wurde:

a = 5.94 Å

Aus c = 23.21 und a = 5.94 berechnet man das Achsenverhältnis

$c : a = 3.90_7$

Um eine genauere Bestimmung dieser Werte zu erhalten, wurde auch ein Pulverphotogramm in einer Kamera mit einem Durchmesser von 80 mm, wo das Präparat an einem Kokongfaden angebracht ist, aufgenommen. Wegen der grossen Gitterdimensionen war es aber nicht möglich, eine einwandfreie Indizierung der Linien zu erhalten. Aus der ganz sicher bestimmten Linie $31\bar{4}0$, deren Sinusquadrat 0.441 war, wurde jedoch a = 6.06 Å berechnet, welcher Wert als sicherer als 5.94 angesehen werden muss. Wird das goniometrisch erhaltene Achsenverhältnis 3.91 bis auf die zweite Dezimalstelle als richtig angesehen, kann aus a = 6.06 und c:a = 3.91 ein verbesserter Wert c berechnet werden. Man erhält c = 23.69 Å. Als beste Werte der Kanten der Elementarzelle müssen also

$$\begin{cases} c = 23.69 \text{ Å} \\ a = \ \ 6.06 \text{ Å} \end{cases}$$

betrachtet werden.

Das Achsenverhältnis 3.91 ist bemerkenswert gross und hat bisher nur ein Gegenstück in Molybdenglanz,[1] dessen Achsenver-

[1] R. G. Dickinson und L. Pauling, Journal Amer. Chem. Soc. 45 (1923), S. 1466.

hältnis als 3.90 angegeben wird. Die Pyramide, welche die Kristalle des oxydischen Minerals begrenzt, ist also als wirkliche Grundpyramide zu betrachten. Im Gegensatz zu Molybdenglanz, der einen ausgeprägt tafelförmigen Habitus besitzt, ist der Habitus von dem hier beschriebenen Mineral spitz pyramidal.

Chemische Zusammensetzung. Für die quantitative Analyse dankt der Verf. dem Dr. Phil. G. Karl Almström. Grosse Sorgfalt wurde auf die Isolierung des Minerals von dem begleitenden Manganophyll verwendet (magnetische Separation und Separation mit schweren Flüssigkeiten). Die zuerst ausgeführte Analyse, wobei 1.16 % SiO_2 erhalten wurde, zeigte jedoch, dass eine nicht unbedeutende Menge von Manganophyll noch in dem Material zurückblieb. Neues Material wurde daher bereitet, wobei es gelang, den Gehalt an Manganophyll noch mehr herabzusetzen. Die Analyse dieses Materials wird unten mitgeteilt.

	Dichte	5.517
	PbO	19.74
	TiO_2	4.82
	Fe_2O_3	54.65
	Al_2O_3	0.88
	Cr_2O_3	0.05
	MnO	17.33
	CaO	0.35
	MgO	0.47
	K_2O	0.14
	Na_2O	0.16
	H_2O	0.26
	SiO_2	0.15
Unlöslich in HCl	SiO_2	0.21
	Andere Substanzen	0.31
		99.52

Das Mineral löst sich mit Schwierigkeit in HCl mit sehr geringer Chlorausscheidung, was möglicherweise bedeuten kann, dass ein Teil des Mangans als Mn^{+++} vorhanden ist. Ti kommt unzweifelhaft als TiO_2 vor. In der Lösung des Minerals ist nämlich Fe^{++} nicht nachgewiesen, was bei der Gegenwart von dem stark reduzierenden Ti^{+++} der Fall hätte sein sollen.

Wird der Gehalt an SiO_2 und der in HCl unlösliche, wahrscheinlich aus Verunreinigungen (Manganophyll) bestehende Rückstand, sowie die kleine Menge H_2O, abgerechnet, und wird der Rest in 100 umgerechnet, so erhält man:

		Mol. Verhältn.
PbO	20.02	0.090
MnO	17.58	0.248
CaO	0.36	0.006
MgO	0.48	0.012
Fe_2O_3	55.43	0.347
Cr_2O_3	0.05	0.000_3
Al_2O_3	0.89	0.009
TiO_2	4.89	0.061
K_2O	0.14	0.001
Na_2O	0.16	0.003
	100.00	

Bei der Diskussion der Formel des Minerals wird zuerst angenommen, dass die Basen $\overset{I}{R}_2O$ in derselben Weise wie $\overset{II}{R}O$ eingehen. Hinsichtlich TiO_2 scheint es am nächsten zu liegen anzunehmen, dass diese Gruppe mit den Basen $\overset{II}{R}O$ $\overset{II}{R}\overset{IV}{Ti}O_3$ bildet, welche Gruppe teilweise $\overset{III}{R}_2O_3$ ersetzt. Die Summe der Molekularverhältnisse für PbO, MnO, CaO, MgO, K_2O und Na_2O ist 0.360. Subtrahiert man davon das Molekularverhältnis von TiO_2 d. h. 0.061, so bekommt man $\overset{I}{R}_2O + \overset{II}{R}O = 0.299$. Die Summe $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ ist 0.356. Fügt man $\overset{II}{R}\overset{IV}{Ti}O_3$ hierzu, dessen Molekularverhältnis · 0.061 ist, erhält man folgendes Verhältnis

$$0.299\left(\overset{II}{R}O + \overset{I}{R}_2O\right) : 0.417\left(\overset{III}{R}_2O_3 + \overset{II}{R}\overset{IV}{Ti}O_3\right)$$

Die Zusammensetzung des Minerals kann also

$$2\left(\overset{II}{R}O + \overset{I}{R}_2O\right) : 2.8\left(\overset{III}{R}_2O_3 + \overset{II}{R}\overset{IV}{Ti}O_3\right)$$

oder

$$3\left(\overset{II}{R}O + \overset{I}{R}_2O\right) : 4.2\left(\overset{III}{R}_2O_3 + \overset{II}{R}\overset{IV}{Ti}O_3\right)$$

geschrieben werden. Inwieweit die allgemeine Formel 2 RO. 3 R_2O_3 oder 3 RO. 4 R_2O_3 ist, lässt sich also in dieser Weise nicht entscheiden. Der Verf. hat daher einen Versuch gemacht, die röntgenographische Daten auszunützen, um eine Sicherstellung der Formel zu erhalten. Aus den Kanten der Elementarzelle wird das Volumen derselben berechnet. Wird diese Zahl mit der Dichte des Minerals multipliziert, bekommt man das Gewicht der Zelle, oder

$$4157 \cdot 10^{-24}\ g$$

Die Elementarzelle muss eine ganze Anzahl Molekülen enthalten.

Wird andererseits das Molekülargewicht aus der Formel des Minerals und mit Rücksicht auf die Analysenziffern berechnet, so bekommt man: für 2 RO. 2.8 R_2O_3, 668, für 3 RO. 4.2 R_2O_3, 1002. Werden diese Ziffern mit 1.65 · 10^{-24} multipliziert, so bekommt man das Gewicht der Moleküle in g, oder 1102 · 10^{-24} g, bezw. 1653 · 10^{-24} g. Diese Zahlen, in 4157 · 10^{-24} dividiert, geben 3.77 bezw. 2.6. Man dürfte daher die Alternative 2 RO. 3 R_2O_3 den Vorzug geben.

Die Differenz 4.0—3.8 ist wenigstens teilweise dadurch zu erklären, dass die Dichtebestimmung, wie die Analyse zeigt, an mit Manganophyll verunreinigtem Material ausgeführt ist, wodurch man eine zu niedrige Ziffer erhält.

Die Elementarzelle enthält demnach 4 Moleküle. Sie enthält also 8 Atome $\overset{II}{R}$, 24 Atome $\overset{III}{R}$ und 44 Atome O. Einige von den $\overset{II}{R}$-Atomen sind durch $\overset{I}{R}_2$, einige von den $\overset{III}{R}_2$-Gruppen sind durch $\overset{II\,IV}{RTi}$-Gruppen ersetzt. Wenn man annimmt, dass alle $\overset{II}{R}$-Atome, sowie auch alle $\overset{III}{R}$-Atome strukturell gleichwertig sind, können nur die Systeme D^2_{6h} und D^3_{6h} in Frage kommen, da nämlich diese die einzigen Systeme sind, welche sowohl 8- als 24-zählige Lagen besitzen. Die Sauerstoffatome können nicht alle gleichwertig sein. Betreffs der Formel des Minerals scheint die Annahme möglich, dass sie sich auf vier Gruppen verteilen, eine 8-zählige und drei 12-zählige.

Das Mineral ist offenbar neu. Am nächsten ist es mit Plumboferrit verwandt. Den Analysen zufolge, welche MAUZELIUS[1] an Plumboferrit von Jakobsberg gemacht hat, und welche für sicherer als die früher von IGELSTRÖM[2] ausgeführten Analysen anzusehen sind, hat dieses Mineral jedoch die Zusammensetzung PbO. 2 Fe_2O_3. Das hier beschriebene Mineral wird übrigens ohne Schwierigkeit durch seinen starken Magnetismus von Plumboferrit unterscheidet.

Als mineralogischer Name des neuen Minerals wird vorgeschlagen Magnetoplumbit.[3]

Riksmuseets mineralogiska avdelning, Stockholm. Juni 1925.

---

[1] Geol. För. Förh. **47** (1925), S. 266.
[2] Zeitschr. f. Krist. **19** (1891), S. 167 und ibid. **24** (1895), S. 129.
[3] Dr FLINK hat dem Verf. gütigst mitgeteilt, dass das Mineral mit Nr 307 in seinem Verzeichnis (Geol. För. Förh. **46** (1924), S. 709) identisch ist.

Stockholm 1925. P. A. Norstedt & Söner.

STOCKHOLM 1925. KUNGL. BOKTRYCKERIET. P. A. NORSTEDT & SÖNER. 250333